第 36 卷 第 2 期
2016 年 4 月
中国腐蚀与防护学报
Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection
Vol.36 No.2
Apr. 2016

负向电压对AZ31B镁合金表面微弧氧化膜结构和耐蚀性的影响

崔学军 李晓飞 李 特 林修洲

四川理工学院材料科学与工程学院 材料腐蚀与防护四川省重点实验室 自贡 643000

摘要：以 Na_2SiO_3-NaOH-NaF 溶液为电解液，采用双极性非对称脉冲电源的恒压加载方式，制备AZ31B镁合金表面微弧氧化膜。以扫描电镜和极化曲线为表征手段，研究在固定正向电压 (260 V) 条件下，负向电压对膜层形貌及腐蚀性能的影响。结果表明：负向电压40 V，氧化处理10~15 min，可获得致密层较厚的耐蚀微弧氧化膜；负向电压高于60 V，膜层容易烧蚀，表面产生大尺寸微裂纹，导致膜层耐蚀性能降低。适当的负向电压能够显著提高膜层的致密性，但必需控制电压的范围和氧化处理的时间。

关键词：镁合金 微弧氧化 负向电压 耐蚀 致密性

中图分类号：TG174.4 **文献标识码**：A **文章编号**：1005-4537(2016)02-0137-06

Negative Voltage on Structure and Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation Coating on AZ31B Magnesium Alloy

CUI Xuejun, LI Xiaofei, LI Te, LIN Xiuzhou

Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, College of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China

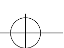
Abstract: Micro-arc oxidation (MAO) coatings were fabricated on AZ31B Mg-alloy in a Na_2SiO_3-NaOH-NaF aqueous solution by varying applied negative voltages with a bipolar asymmetric pulsing power. Then the effect of the applied negative voltage on the microstructure and corrosion resistance of MAO coatings were studied by SEM and polarization curves. The results show that a corrosion resistant coating can be obtained by an applied negative voltage 40 V for a duration 10~15 min. However, the surface morphology of the MAO coating exhibited obviously many micro-cracks when the applied negative voltage is above 60 V, resulting in a poor corrosion resistance. Therefore, the value of the negative voltage and the oxidation time should be carefully matched so that to prepare a MAO coating with appropriate compactness and corrosion resistance.

Key words: magnesium alloy, micro-arc oxidation, negative voltage, corrosion resistance, compactness

1 前言

微弧氧化 (MAO) 技术，因其涂层结构的可设计性及性能优势，已成为镁合金表面腐蚀防护的重要手段之一[1-4]。这种涂层主要由内部致密层和表面多孔的疏松层组成[5-7]。疏松层能提高涂层与漆层的结合强度，但易于为腐蚀介质提供通道，加速基体腐蚀和涂层剥离；而致密层通过物理屏蔽作用阻挡腐蚀介质与基体的接触，提高涂层的保护能力[8,9]。因此，一些研究[10-19]致力于增大致密层与疏松层的厚度比例，以提高MAO膜的耐蚀性能。MAO膜的致密性取决于基体成分[11]、电解液组成[12]、电源特性

定稿日期：2015-03-31
基金项目：四川省教育厅重点项目 (16ZA0244)，自贡市科技创新苗子工程 (2015CXM02) 和材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金项目 (2013CL01) 资助
作者简介：崔学军，男，1978 年出生，博士，副教授
通讯作者：崔学军，E-mail：cxj_2046@163.com，研究方向为金属表面改性与涂层技术
DOI：10.11902/1005.4537.2015.061



及参数[13-19]等因素。研究[15,16]表明，在相同处理时间里，双向脉冲电源具有较高的氧化效率，能够获得致密、高硬度和低摩擦系数的膜层，尤其是加入的负脉冲能中和绝缘膜层上的电荷积累，从而使微弧氧化过程更加平稳，提高了膜层的生长速度[15,17]。郭泉忠等[10]采用单极性和双极性脉冲电源，在硅酸盐电解质溶液中研究负向电压对AZ31B镁合金表面膜层致密性的影响，结果均表明不同正电压下形成致密MAO膜的负向电压约为30 V。乌迪等[17]采用双极性脉冲电源，固定正向电压400 V，负向电压从60 V向140 V变化，结果表明负向电压低于120 V时，随负向电压的增加，MAO膜表面的微孔和裂纹数量大大减少。刘忠德等[20]研究表明，负向电压能降低膜层表面的孔隙率，显著提高MAO膜的厚度，但必须控制在一定范围内。由此可见，负向电压对MAO膜的结构和性能具有重要的影响。

近年来，本课题组在AZ31B镁合金表面MAO处理方面开展了一些研究工作[7,21]，获得了较低工作电压下 (230~260 V) 耐蚀MAO膜的最佳工艺参数。虽然有文献[10,17,20]报道了负向电压对MAO结构及性能的影响，但文献中的电压都高于290 V，甚至达到了400 V，对低工作电压下膜层的影响还不清楚。本文在前期研究工作的基础上，通过扫描电镜 (SEM) 和极化曲线等手段，考察负向电压对MAO膜形貌、耐蚀性能及膜层厚度的影响，为MAO技术的应用提供参考。

2 实验方法

利用线切割将AZ31B镁合金板材切成规格为50 mm×25 mm×2 mm的试样，合金的化学成分 (质量分数，%) 为：Al 2.94，Zn 0.9，Mn 0.23，Si 0.01，Cu 0.01，Fe 0.003，Ni 0.00053，Mg余量。MAO处理前，依次对试样进行除油→超声清洗→吹干→打磨 (200~1200# SiC砂纸)→丙酮超声→水洗→吹干处理。

MAO处理采用QX-30型微弧氧化成套设备，主要包括交流脉冲电源、搅拌系统和冷却循环系统。电解液由20 g/L KOH，15 g/L Na_2SiO_3，3 g/L NaF和2 mL/L丙三醇组成，试剂均为化学纯。镁合金样品用铝线连接，作为阳极，不锈钢筒 (Φ150 mm×300 mm) 为阴极。采用恒压控制模式，固定正向电压260 V，频率400 Hz，占空比30%，分别采用0，20，40，60和80 V的负向电压对预处理后的AZ31B镁合金进行MAO处理，处理温度控制在20~40 ℃之间，氧化时间为10~30 min。

采用SEM (VEGA 3 SBU) 观察MAO膜的表面和截面形貌，加速电压为15 kV。采用非磁性测厚仪 (MiniTest4100) 测定MAO膜的厚度，在试样正反两面选取10个测量点，去掉最大值和最小值后取平均值作为膜层的最终厚度。

采用标准三电极体系，利用电化学工作站 (CHI660E) 于室温条件下，测试样品在3.5% (质量分数) NaCl溶液中的极化曲线。参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，辅助电极为面积1 cm^2的Pt片，工作电极为待测试样，其有效暴露面积为1 cm^2。测量时，先对试样的开路电位进行测试，待体系稳定后，进行动电位极化曲线测试，扫描范围为相对开路电位±0.5 V，扫描速率为1 mV/s。测试结束后，利用计算机软件 (CHI, Version 12.23) 拟合数据，获得腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (I_{corr})、阳极Tafel斜率 (b_a)、阴极Tafel斜率 ($-b_c$) 和极化电阻 (R_p)。

3 结果与讨论

3.1 表面形貌

图1是不同负向电压下MAO膜的表面形貌。当负向电压为0 V时，MAO膜的表面微孔和微裂纹的数量较多，微孔尺寸较大；当负向电压为20 V，表面微孔的数量明显减少，孔径尺寸减小，未见明显微裂纹；当负电压为40 V时，微孔数量增加，但未见明显微裂纹；当负向电压为60 V时，微裂纹数量明显增多；当负电压为80 V时，虽然表面微孔数量较少，但可见明显大尺寸微裂纹；并且在MAO处理过程中声音刺耳，火花数量少且时间短，样品表面出现严重烧蚀。由此可见，负向电压能减少MAO膜表面微孔和微裂纹数量，进而改善膜层的致密性[10,17]；但过高的负向电压，将导致膜层的致密性变差，甚至产生烧蚀现象，破坏MAO膜。

3.2 截面形貌

图2是不同负向电压下MAO膜的截面形貌。由图可见，MAO膜的截面均由致密层和表面多孔的疏松层组成。当负向电压为0 V时 (图2a)，膜层厚度约4~6 μm，与致密层相比，疏松层的厚度较大，微孔较多。当负向电压为40 V时 (图2b)，与0 V的截面形貌相比差异较大，即致密层厚度明显增加，疏松层厚度减少，微孔尺寸略有降低。为了考察氧化时间对膜层截面形貌的影响，负向电压为40 V时将处理时间由10 min延长到30 min (图2c)，膜层的厚度约为8~10 μm，大于处理10 min时所得的涂层厚度；但疏松层微孔尺寸增大，不利于MAO膜的防腐性能。可见，负向电压能增加致密层的厚度，降低微孔的尺寸，但处理时间不宜过长。

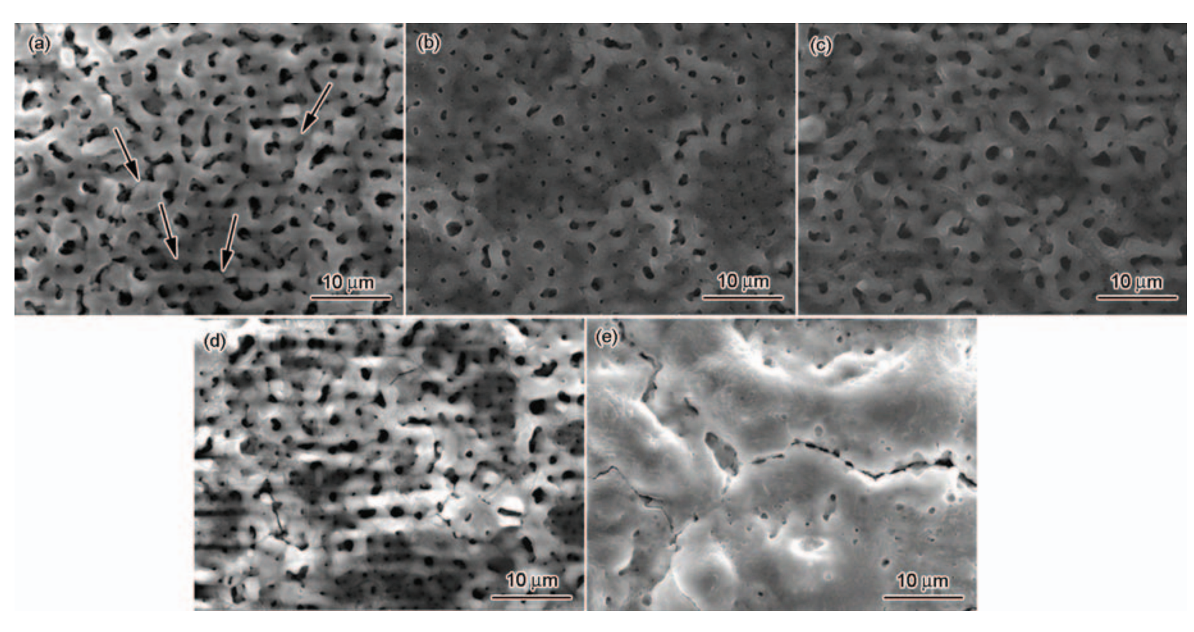


图1 不同负向电压下MAO膜的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of MAO coatings at different negative voltages: (a) 0 V; (b) 20 V; (c) 40 V; (d) 60 V; (e) 80 V

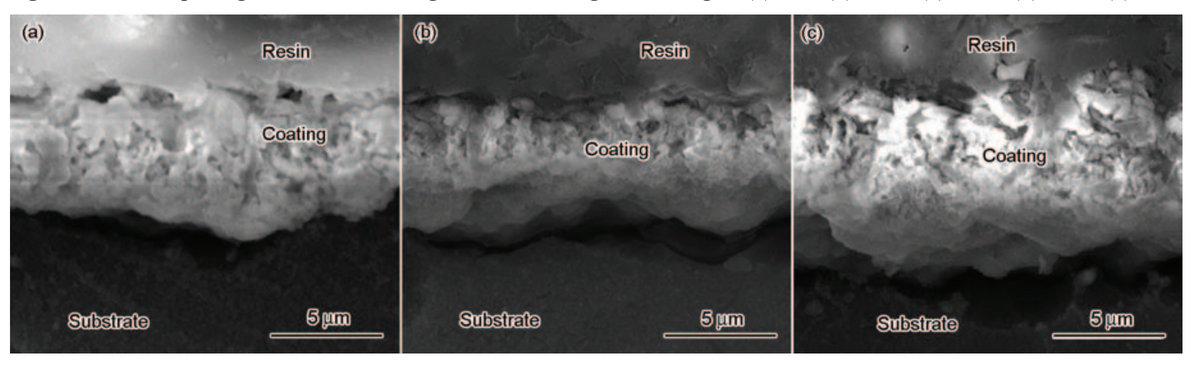


图2 不同负向电压下MAO膜的截面形貌

Fig.2 Cross-sectional morphologies of MAO coatings at different negative voltages: (a) 0 V, 10 min; (b) 40 V, 10 min; (c) 40 V, 30 min

3.3 极化曲线

图3是不同负向电压下MAO样品在3.5% (质量分数) NaCl溶液中的极化曲线，表1为图3极化曲线相对应的电化学拟合结果。结合图3和表1，与负向电压为0 V时相比，当负向电压为20，40和60 V时，其 E_{corr} 先正向移动，再负移；而 I_{corr} 先降低，后增加。负向电压为40 V时，具有最正的 E_{corr} 和最低的 I_{corr}。E_{corr} 正移，腐蚀倾向降低；而 I_{corr} 越低，腐蚀速率就越慢。由此证实适当的负向电压增加了膜层的致密性，进而提高了膜层的耐蚀性能。

图4是负向电压为40 V，氧化不同时间的MAO样品在3.5%NaCl溶液中的极化曲线，表2为图4极化曲线相对应的电化学拟合结果。结合图4和表2，随着氧化时间的延长，样品的 I_{corr} 先减小后增大，表明膜层的耐蚀性能先增加后降低。可见，施加负向电压后，处理的时间不宜过长，10~15 min处理的膜层耐蚀性能明显高于处理30 min样品的，这与截面形貌的分析结果是一致的。

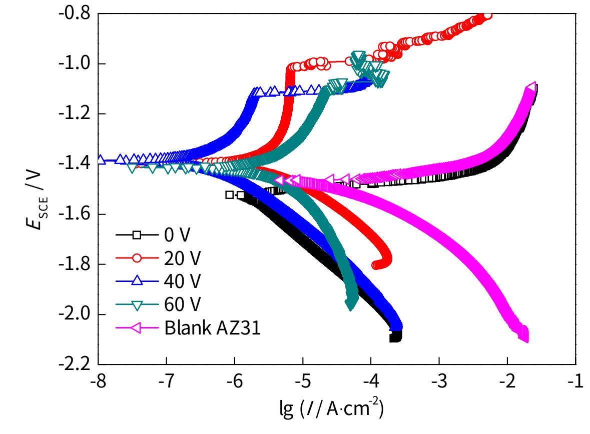
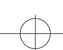


图3 不同负向电压下MAO样品在3.5%NaCl溶液中的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of MAO coatings prepared at different negative voltages in 3.5%NaCl solution

3.4 膜层厚度

图5是MAO膜厚随负向电压变化的曲线。随



着负向电压的增大，膜层厚度逐渐增加。负向电压在20~60 V的范围内变化时，膜层厚度增加较快；负向电压高于60 V时，厚度增幅较小。当负向电压较大时，氧化过程声音刺耳，氧化膜不容易击穿，致使氧化能量集中某一薄弱区域，导致MAO膜烧蚀且产生较大的微裂纹，膜层生长缓慢。

图6是负向电压下氧化时间对MAO膜厚的影响。随着氧化时间的延长，膜层厚度增大。但在10~15 min的处理时间内，膜层厚度显著增加，而在15~30 min内，厚度增加缓慢，表明负向电压下氧化处理的时间不宜过长。

表1 与图3极化曲线相对应的拟合电化学参数值

Table 1 Fitting results of the polarization curves from Fig.3

Negative voltage / V	b_a mV·dec^{-1}	$-b_c$ mV·dec^{-1}	$-E_{corr}$ mV	I_{corr} μA·cm^{-2}	R_p kΩ·cm^2
Blank AZ31B	42.4	125.9	1464	105.80	0.154
0	33.6	240.0	1523	3.40	3.200
20	320.8	136.2	1400	3.03	13.700
40	271.9	157.2	1386	0.49	88.400
60	223.5	214.8	1413	4.71	10.100

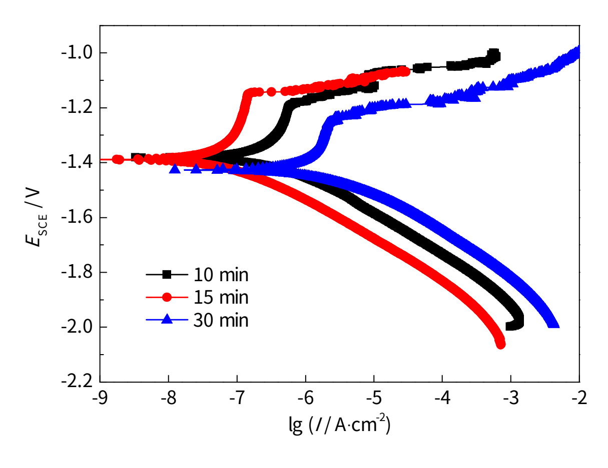


图4 40 V负向电压下处理不同时间MAO样品在3.5% NaCl溶液中的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of MAO coatings prepared at 40 V negative voltage for different time in 3.5% NaCl solution

表2 与图4极化曲线相对应的拟合电化学参数值

Table 2 Fitting results of the polarization curves from Fig.4

Time min	b_a mV·dec^{-1}	$-b_c$ mV·dec^{-1}	$-E_{corr}$ mV	I_{corr} μA·cm^{-2}	R_p kΩ·cm^2
10	381.4	111.1	1381	0.27	136.2
15	396.7	111.7	1389	0.07	557.2
30	366.9	111.2	1427	1.45	25.6

3.5 讨论

MAO涂层的形成是一个复合化学、电化学、热化学与等离子体化学的复杂过程[20,22,23]，而对于正向、负向电压交替作用条件下的成膜机理有待于深入研究。研究[24]认为，离子电流促进成膜，而电子电流促进电击穿。当加载正向电压时，试样作阳极将发生镁合金基体的电解，同时，电解质溶液中OH^-等阴离子向基体表面迁移并形成O^{2-}。初始沉积膜层击穿后，形成离子反应通道。在浓度梯度和电场的作用下，O^{2-}通过通道向膜层内部迁移，而Mg^{2+}向膜层外部迁移，阴阳离子相结合形成MgO。形成的瞬间高温高压的等离子体微区造成氧化物熔融，并通过通道向外“喷射”，在水冷的作用下迅速凝固而形成陶瓷涂层[22,23]。正向电压主要是离子电流导电[24]，因此提高正向电压，促进离子导电，加快物质传送，从而提高膜层的生长速度。但由于正向电压中电子

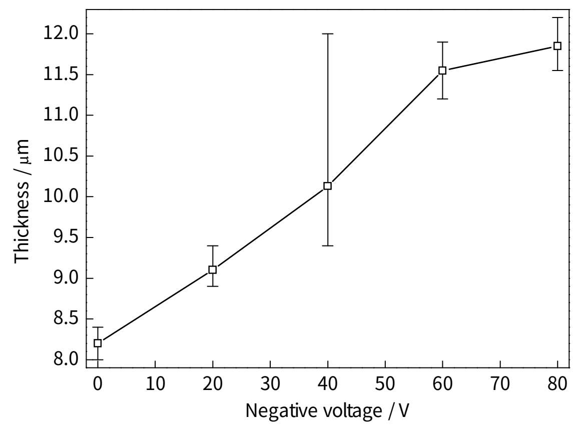


图5 氧化10 min形成的MAO膜的厚度随负向电压变化的曲线

Fig.5 Effect of negative voltage on thickness of MAO coating formed after treatment for 10 min

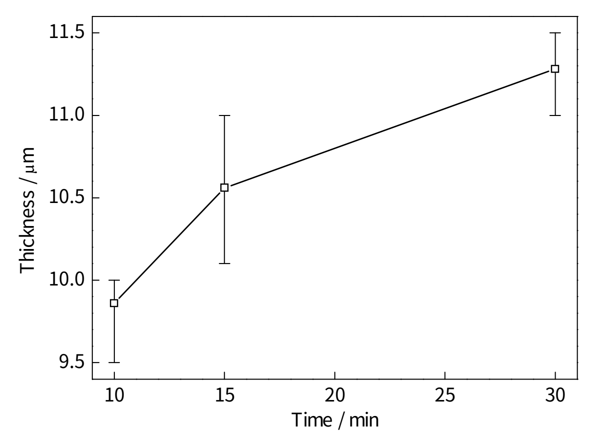


图6 40 V负向电压下氧化时间对MAO膜厚的影响

Fig.6 Effect of oxidation time on thickness of MAO coating formed during treatment at −40 V

电流的密度较小，所以提高正向电压对膜层的击穿贡献不大，膜层增厚不明显[18]。

当加载负向电压时，膜层主要通过电子电流导电。尽管电子电流对膜层生长并不起直接作用，但其载荷能力远高于离子电流，能够强烈引发电击穿。当增大负向电压时，将产生更多的放电通道，从而增加膜层空洞数量，增加物质传输速度，强化正向电压的作用。同时，电解质中阴阳离子的移动方向与正向电压作用时恰好相反，进一步促进离子反应，从而增加膜层的致密性 (图1b，1c和2b)，提高膜层的耐蚀性能 (图3)；但负向电压过高，又使放电能量增大，导致烧蚀，反而降低膜层的致密性 (图1d和e)，相应地膜层的耐蚀性能下降 (图3)。此外，由于基体作阴极，在膜层/溶液界面处将发生H_2O的还原反应，而在试样表面形成一层氢气膜[22]，阻挡阳离子进入放电通道参与成膜反应，因此，有负向电压作用时膜层厚度变化较小 (图2a和b)。

4 结论

(1) 负向电压在20~80 V范围内变化时，随着负向电压的增大，MAO膜表面微孔和微裂纹数量先减少后增加，但膜层厚度不断增大。负向电压在40 V时获得更均匀致密且耐蚀性能最佳的MAO膜。

(2) 负向电压固定为40 V时，随着氧化时间的延长，膜厚不断增加，但致密性变差，自腐蚀电流密度先减小后增大。氧化时间在10~15 min内容易获得致密的耐蚀MAO膜。

(3) 负向电压产生更多均匀的放电通道，加速物质传输，从而增加了膜层的致密性，提高了膜层的耐蚀性能。但负向电压不宜过高，氧化时间不能太长，否则将降低膜层的致密性。

参考文献

[1] Song G L. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys [J]. Adv. Eng. Mater., 2005, 7(7): 563

[2] Vladimirov B V, Krit B L, Lyudin V B, et al. Microarc oxidation of magnesium alloys: A review [J]. Surf. Eng. Appl. Electrochem., 2014, 50(3): 195

[3] Zhang L, Zhang J Q, Chen C F, et al. Advances in microarc oxidation coated AZ31 Mg alloys for biomedical applications [J]. Corros. Sci., 2015, 91: 7

[4] Wang M J, Wang R C, Peng C Q, et al. Progress of anodic coatings on magnesium alloys [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2012, 24(6): 508

(王美娟, 王日初, 彭超群等. 镁合金阳极氧化研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(6): 508)

[5] Sankara Narayanan T S N, Song P II, Lee M H. Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges [J]. Prog. Mater. Sci., 2014, 60: 1

[6] Song G L, Shi Z M. Corrosion mechanism and evaluation of anodized magnesium alloys [J]. Corros. Sci., 2014, 85: 126

[7] Cui X J, Liu C H, Yang R S, et al. Self-sealing micro-arc oxidation coating on AZ91D Mg alloy and its formation mechanism [J]. Surf. Coat. Technol., 2015, 269: 228

[8] Arrabal R, Mota J M, Criado A, et al. Assessment of duplex coating combining plasma electrolytic oxidation and polymer layer on AZ31 magnesium alloy [J]. Surf. Coat. Technol., 2012, 206: 4692

[9] Tang Y, Zhao X, Jiang K, et al. The influences of duty cycle on the bonding strength of AZ31B magnesium alloy by microarc oxidation treatment [J]. Surf. Coat. Technol., 2010, 205: 1789

[10] Guo Q Z, Zhang W, Du K Q, et al. Effect of negative potential on compactness of plasma electrolytic oxidation coatings on magnesium alloy AZ31B by electrochemical impedance spectrum [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2012, 32(6): 467

(郭泉忠, 张伟, 杜克勤等. 电化学阻抗谱研究负向电压对AZ31B镁合金微弧氧化陶瓷层致密性的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(6): 467)

[11] He Z K, Tang P S. Study on micro-arc oxidation coating on different metal [J]. Mater. Prot., 2002, 35(4): 31

(贺子凯, 唐培松. 不同基体材料微弧氧化生成陶瓷膜的研究 [J]. 材料保护, 2002, 35(4): 31)

[12] Du Y, Lin X Z, Cui X J, et al. Research progress of electrolyte additives in micro-arc oxidation process for magnesium alloys [J]. Mater. Prot., 2013, 46(10): 44

(杜勇, 林修洲, 崔学军等. 镁合金微弧氧化电解液及其添加剂的研究进展 [J]. 材料保护, 2013, 46(10): 44)

[13] Yang W, Zhao Y F, Yang S Y. Effects of characteristic and parameters of power supply on micro-arc oxidation coatings property and energy consumption [J]. Mater. Eng., 2010, (2): 86

(杨威, 赵玉峰, 杨世彦. 微弧氧化电源特性和参数对膜层性能及电能消耗的影响 [J]. 材料工程, 2010, (2): 86)

[14] Hou W A, Hu J H, Song X J. The influence of power supply mode on the process and performance of coating of micro-arc oxidation [J]. Nonferrous Met. (Extr. Metall.), 2007, (S1): 122

(侯伟骜, 胡江辉, 宋希剑. 电源工作模式对微弧氧化过程和膜层性能的影响 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2007, (S1): 122)

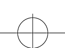
[15] Jin F Y, Chu P K, Xu G D, et al. Structure and mechanical properties of magnesium alloy treated by micro-arc discharge oxidation using direct current and high-frequency bipolar pulsing modes [J]. Mater. Sci. Eng., 2006, A435/436: 123

[16] Zhang R F, Shan D Y, Han E-H, et al. Effects of current mode on properties of anodic coatings of magnesium alloys [J]. Rare Met. Mater. Eng., 2006, 35(9): 1392

(张荣发, 单大勇, 韩恩厚等. 电流模式对镁合金微弧氧化膜性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(9): 1392)

[17] Wu D, Liu X D, Lv K. Effects of reverse voltage and oxidation time on coating formation on AZ91D magnesium alloy [J]. Spec. Cast. Nonferrous Alloy., 2008, 28(7): 564

(乌迪, 刘向东, 吕凯. 负向电压与氧化时间对AZ91D微弧氧化膜层形成特性的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2008, 28(7): 564)



[18] Liu R M, Guo F, Li P F. Effect of voltage on formation of ceramic coating prepared by micro-arc oxidation on aluminum alloy [J]. Trans. Mater. Heat Treat., 2008, 29(1): 137
(刘荣明, 郭锋, 李鹏飞. 电压对铝合金微弧氧化陶瓷层形成的影响 [J]. 材料热处理学报, 2008, 29(1): 137)

[19] Hwang I J, Hwang D Y, Ko Y G, et al. Correlation between current frequency and electrochemical properties of Mg alloy coated by micro arc oxidation [J]. Surf. Coat. Technol., 2012, 206: 3360

[20] Liu Z D, Fu H, Sun M J, et al. Influence of negative voltage on coating of magnesium alloy micro-arc oxidation [J]. Light Met., 2009, 15(4): 45
(刘忠德, 付华, 孙茂坚等. 负向电压对镁合金微弧氧化膜层的影响 [J]. 轻金属, 2009, 15(4): 45)

[21] Cui X J, Wang R, Wei J S, et al. Effect of electrical parameters on micromorphology and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on AZ31B Mg alloy [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2014, 34(6): 495
(崔学军, 王荣, 魏劲松等. 电参数对AZ31B镁合金微弧氧化膜微观形貌及耐蚀性的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(6): 495)

[22] Pan Y K, Wang D G, Chen C Z. Effect of negative voltage on the microstructure,degradability and in vitro bioactivity of microarc oxidized coatings on ZK60 magnesium alloy [J]. Mater. Lett., 2014, 119: 127

[23] Mi T, Jiang B, Liu Z, et al. Plasma formation mechanism of micro-arc oxidation [J]. Electrochim. Acta, 2014, 123: 369

[24] Mohannad M S, Bosta A, Ma K J. Suggested mechanism for the MAO ceramic coating on aluminium substrates using bipolar current mode in the alkaline silicate electrolytes [J]. Appl. Surf. Sci., 2014, 308: 121

